

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-305163

(P2002-305163A)

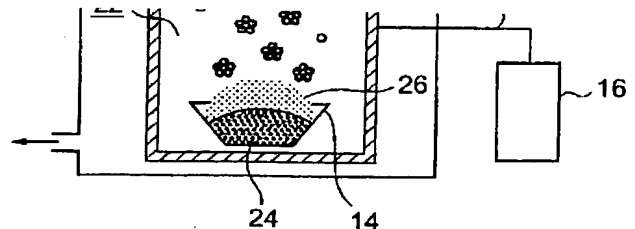
(43)公開日 平成14年10月18日(2002. 10. 18)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 L 21/285		H 0 1 L 21/285	P 4 K 0 2 9
	3 0 1		3 0 1 Z 4 M 1 0 4
C 2 3 C 14/24		C 2 3 C 14/24	Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

1/3 (1/1 WPI) - (C) WPI / DERWENT
AN - 2002-737021 [80]
AP - JP20010107414 20010405
PR - JP20010107414 20010405
TI - Compound cluster for wiring formation; contains metal cluster surrounded by gas molecule or gas cluster
IW - COMPOUND CLUSTER WIRE FORMATION CONTAIN METAL CLUSTER SURROUND GAS MOLECULAR GAS CLUSTER
PA - (EBAR) EBARA CORP
PN - **JP2002305163 A** 20021018 DW200280 H01L21/285 007pp
ORD - 2002-10-18
IC - C23C14/24 ; H01L21/285
FS - CPI;EPI
DC - L03 U11
AB - JP2002305163 NOVELTY - The compound cluster (32) contains metal cluster (28) surrounded by gas molecule (30) or gas cluster.
- DETAILED DESCRIPTION - The metal of metal cluster is gold, platinum, silver, copper, iron, lead, zinc, aluminum, indium, nickel, palladium, cobalt, rhodium, iridium, ruthenium, osmium, chromium, tungsten, tantalum, titanium, bismuth, tin, barium, boron and/or silicon. The gas molecule or cluster is helium, neon, argon, krypton and/or xenon. INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:
- (a) manufacture of compound cluster;
- (b) manufacturing apparatus of compound cluster; and
- (c) wiring formation.
- USE - For depositing electroconductive material, e.g. copper, in fine recesses, such as groove and contact hole on the surface of substrates, e.g. a semiconductor substrate, in wiring formation (claimed).
- ADVANTAGE - The wiring metal of high purity is deposited in fine recess on the substrate surface reliably, using the compound cluster.
- DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the compound cluster manufacturing apparatus.
- Metal cluster 28
- Argon gas molecule 30
- Compound cluster 32

スタをファンデルワールス力で付着させて製造される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属クラスタの周囲をガス分子またはガスクラスタが取り巻いた構造をもつ複合クラスタ。

【請求項2】 前記金属クラスタに用いる金属は、金、白金、銀、銅、鉄、鉛、亜鉛、アルミニウム、インジウム、ニッケル、パラジウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、クロム、タングステン、タンタル、チタン、ビスマス、スズ、バリウム、ホウ素及び珪素の少なくとも1種であり、前記ガス分子またはガスクラスタは、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン及びキセノンの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の複合クラスタ。

【請求項3】 金属を蒸発させ凝縮させて金属クラスタを作製し、この金属クラスタの外側にガス分子またはガスクラスタを付着させることを特徴とする複合クラスタの製造方法。

【請求項4】 金属を蒸発させ凝縮させて金属クラスタを作製する金属クラスタ作製部と、この金属クラスタの周囲にガス分子またはガスクラスタを付着させる複合クラスタ作製部とを有することを特徴とする複合クラスタ製造装置。

【請求項5】 表面に微細凹部を形成した基板に向けて、金属クラスタの周囲をガス分子またはガスクラスタが取り巻いた構造をもつ複合クラスタを噴射して、前記金属クラスタを前記微細凹部に堆積させることを特徴とする配線形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複合クラスタ及びその製造方法、並びにその製造装置に関し、特に、半導体基板等の基板の表面に所定の配線パターンに従って設けた配線用溝やコンタクトホール等の微細な凹部に銅(Cu)等の導電材を埋込んで配線を形成するのに使用される複合クラスタ及びその製造方法、並びにその製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体基板上に配線回路を形成するための配線材料としては、アルミニウムまたはアルミニウム合金が一般に用いられており、これをスパッタリング、CVD等で成膜した後、エッチング等によりパターン形成していた。近年、集積度の向上に伴い、より伝導率の高い銀や銅またはその合金を配線材料に用いる動きが顕著となっている。これは、例えば銅の電気抵抗率は、 $1.72 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ とアルミニウムの電気抵抗率より40%近く低いので、信号遅延現象に対して有利となるばかりでなく、銅のエレクトロマイグレーション耐性が現用のアルミニウムより遙かに高く、例えば、線路断面積の急激な減少によって電流密度が 100万 A/cm^2 程度を超えるまでに増大しても、線路内部でエレクトロマイグレーションが生じる確率が大幅に減少し、しかもア

ルミニウムの場合よりもデュアルダマシンプロセスを採用し易いので、複雑で微細な多層配線構造を相対的に安価に製造できる可能性が高い等の理由による。

【0003】ここで、銅による微細配線を形成するためには、銅の実用的乾式エッチング法が確立していないので、従来のアルミニウムの場合とは異なり、絶縁膜上に所定の配線パターンに従った微細凹部(配線溝やコンタクトホール)を予め形成しておき、この微細凹部内に銅を埋込む、いわゆるダマシン法を導入することが不可避となっている。ダマシン法で微細凹部に銅等の導電材を埋込む手段としては、①CVD、②スパッタリフロー、③電解めっき等、種々のものがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ここに、CVD法は、金属錯体を熱分解して配線膜を形成するようにした方法であり、表面触媒反応律速を利用することにより、直径或いは幅が $0.2 \mu\text{m}$ 以上で、アスペクト比が4以上の微細凹部内に銅等を埋込むことが可能であるが、膜中に有機化合物等の不純物が残りやすいため、配線抵抗が大きくなってしまふ。さらに、半導体配線の微細化に伴い、例えば直径或いは幅が $0.2 \mu\text{m}$ 以下で、アスペクト比が4以上の微細凹部内にCVD法で銅等を埋込もうとすると、凹部内の微細空間に十分な金属錯体分子を供給できないばかりでなく、成膜反応の副生成物として生成されるガス分子を微細凹部外へ排出することも難しく、高品質な配線形成が非常に困難である。

【0005】スパッタ法の場合は、ターゲットとして高純度の金属だけを用いているため、不純物が膜内に入ることなく、純度の高い配線を形成できる。しかし、スパッタされた金属粒子(原子またはクラスタ)は、直進性が強く、運動エネルギーも大きいので、基板に衝突した点で直ちに膜として析出し、微細凹部内部の陰になっている部分には膜が形成できず、その結果、凹部内に埋込んだ金属の内部に空洞(ボイド)が形成されやすい。近年、ロングスルースパッタ法や、コリメータを導入したスパッタ法などが提案され、従来のスパッタ法より埋込み性が改善されているが、成膜速度が遅い上、アスペクト比が2以上の微細凹部内の配線形成も一般に困難である。

【0006】めっき法では、常温常圧で成膜できるメリットがある反面、めっき浴の管理が一般に困難である。さらに、添加剤の膜析出に与える影響が解明されておらず、添加剤の共析による膜中不純物の増加、および配線膜中の空洞(ボイド)の発生が大きな問題になっている。また、添加剤には、分子の長さが数nmで、イオンの周りに形成される水分子クラスタも数nmである高分子が一般に使用されていることから、配線幅が $0.1 \mu\text{m}$ (100nm)程度の微細凹部にめっき法で銅等を埋込もうとすると、CVD法と同様に、新鮮なめっき液の供給および反応副生成物の微細凹部外への排出が困難と

なる。更に、電解めっきの場合は、前処理として基板に予めスパッタやCVDなど他の方法よりシード層を作製しておく必要があり、無電解めっきの場合は、触媒粒子を凹部内に予め埋込む必要がある。このため、配線幅が $0.1\mu\text{m}$ (100nm)程度まで微細化すると、シード層等の形成により、微細凹部の開孔幅が更に小さくなり、めっき液の微細凹部内の供給が更に難しくなる。このため、CVD法、スパッタ法及びめっき法に替わる金属配線技術の開発が強く望まれていた。

【0007】本発明は上記に鑑みて為されたもので、基板表面に設けた配線形成用の微細凹部の内部に、純度の高い配線金属を確実に埋込んで欠陥の無い健全な配線構造を得るのに使用して最適な複合クラスタ及びその製造方法、並びにその製造装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、金属クラスタの周囲をガス分子またはガスクラスタが取り巻いた構造をもつ複合クラスタである。金属粒子の融点は粒径が小さくなると低下することが知られているが、その効果が現れはじめるのは 20nm 以下であり、 10nm 以下になるとその効果が顕著となる。従って、金属クラスタの平均粒径は、 $1\sim 20\text{nm}$ であるのが好適であり、微細窪みの形状や寸法あるいはデバイスの構造によっては、 $1\sim 10\text{nm}$ であるのが好適である。

【0009】請求項2に記載の発明は、前記金属クラスタに用いる金属は、金、白金、銀、銅、鉄、鉛、亜鉛、アルミニウム、インジウム、ニッケル、パラジウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、クロム、タングステン、タンタル、チタン、ビスマス、スズ、バリウム、ホウ素及び珪素の少なくとも1種であり、前記ガス分子またはガスクラスタは、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン及びキセノンの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の複合クラスタである。

【0010】請求項3に記載の発明は、金属を蒸発させ凝縮させて金属クラスタを作製し、この金属クラスタの外側にガス分子またはガスクラスタを付着させることを特徴とする複合クラスタの製造方法である。

【0011】この金属クラスタは、例えば真空状態、または無酸素状態とした複合クラスタ発生室内に配置した坩堝で金属を加熱して蒸発させ、気相金属原子同士を互いに衝突させることで作製される。例えば、銅の場合は、坩堝温度 1879°C で 10Torr の蒸気圧が得られ、分子自由行程が約 $5\mu\text{m}$ であるから、気相金属原子同士を金属クラスタ発生室内で互いに衝突させることで、例えば粒径が 10nm 以下の金属クラスタが作製される。そして、この金属クラスタ発生室内に、例えばアルゴンガス等の不活性ガスを導入し、金属クラスタ発生室

内のアルゴンガスを、例えば超音速ノズルを通して真空容器内に噴出させ超音速膨張させて該アルゴンガスの温度をその氷点以下に急激に下げることによって、金属クラスタの周囲にアルゴン分子等のガス分子をファンデルワールス力で付着させることができる。

【0012】請求項4に記載の発明は、金属を蒸発させ凝縮させて金属クラスタを作製する金属クラスタ作製部と、この金属クラスタの周囲にガス分子またはガスクラスタを付着させる複合クラスタ作製部とを有することを特徴とする複合クラスタ製造装置である。

【0013】請求項5に記載の発明は、表面に微細凹部を形成した基板に向けて、金属クラスタの周囲をガス分子またはガスクラスタが取り巻いた構造をもつ複合クラスタを噴射して、前記金属クラスタを前記微細凹部内に堆積させることを特徴とする配線形成方法である。

【0014】複合クラスタは、金属クラスタの周囲をガス分子またはガスクラスタが取り巻いた構造を持つため、基板に衝突すると解体する。これにより、複合クラスタが基板表面に衝突してから解体し、ガス分子またはガスクラスタが金属クラスタ表面から離れるまで、金属クラスタが基板表面に直接接触することがなく、また複合クラスタ解体後に金属クラスタが基板表面をマイグレーションすることを利用して、有機物を用いることなく表面反応律速を達成させ、高純度の金属を微細凹部内に埋込むことができる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。図1は、本発明の実施の形態の複合クラスタ製造装置の概要を示す。この複合クラスタ製造装置は、真空排気可能な真空容器10と、この真空容器10の内部に配置された複合クラスタ発生容器12と、この複合クラスタ発生容器12の底部に収納された坩堝14とを有している。そして、ガス供給源16から延びるガス供給管18の先端が複合クラスタ発生容器12に接続されてこの内部に連通している。

【0016】複合クラスタ発生容器12は、有底円筒状に形成され、この頂端の口部に超音速ノズル20が設けられている。これによって、複合クラスタ発生容器12の内部に金属クラスタ作製部としての金属クラスタ発生室22が区画形成され、超音速ノズル20が複合クラスタ作製部となるようになっている。

【0017】次に、この複合クラスタ製造装置による複合クラスタの製造例を説明する。なお、この例にあつては、金属として銅を使用し、この銅からなる金属クラスタの周囲にアルゴンガスからなる希ガス分子を付着させて複合クラスタを製造する例を示している。この金属としては、銅の他に、例えば金、白金、銀、鉄、鉛、亜鉛、アルミニウム、インジウム、ニッケル、パラジウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、クロム、タングステン、タンタル、チタン、

10

20

30

40

50

置及び該装置を使用して銅等の導電材からなる埋込み配線を形成するようにした例を模式的に示す。この複合クラスタ製造装置は、アルゴンガス等の希ガスを貯蔵する希ガス高压容器60と、銅等の金属を蒸発させて金属蒸気を発生させる金属蒸気発生装置62と、複合クラスタ発生容器64とを備えている。そして、希ガス高压容器60と複合クラスタ発生容器64は希ガス供給管66で、金属蒸気発生装置62と複合クラスタ発生容器64は金属蒸気供給管68でそれぞれ連結され、また、金属蒸気発生装置62にはキャリアガスを導入管72が接続されている。更に、希ガス供給管66の途中には、この内部を流れる希ガスを、例えば液体窒素で冷却する冷却装置70が介装されている。

【0027】複合クラスタ発生容器64は、有底円筒状に形成され、この頂端の口部に超音速ノズル74が設けられている。これによって、複合クラスタ発生容器64の内部に金属クラスタ作製部としての金属クラスタ発生室76が区画形成され、超音速ノズル74が複合クラスタ作製部となるようになっている。そして、真空チャンバ78の頂部に複合クラスタ発生容器64がその超音速ノズル74を開口させて配置されている。

【0028】これにより、金属蒸気発生装置62で発生した金属蒸気を複合クラスタ発生容器64内に導入し、この内部の金属クラスタ発生室76で金属クラスタを作製する。一方、希ガス高压容器60内に貯蔵したアルゴンガス等の希ガスを冷却装置70で予冷却して複合クラスタ発生容器64内に導入し、これを超音速ノズル74を通して超音速膨張させることで、金属クラスタ28の周囲にアルゴンガス分子（希ガス分子）30を付着させた複合クラスタ32を作製し、この複合クラスタ32を真空チャンバ78内に配置した基板52の表面に向けて噴射するようになっている。

【0029】この例にあっては、アルゴンガス等の希ガスを複合クラスタ発生容器64内に導入する前に冷却装置70で冷却し、更に超音速ノズル74を通して超音速膨張させることで、アルゴンガス等の希ガスの温度をその氷点の-211.3℃以下に冷却して、複合クラスタを効果的に作製することができる。

【0030】なお、上記の例にあっては、金属クラスタの周囲にガス分子を付着させて複合クラスタを作製した例を示しているが、このガス分子の代わりに希ガス分子クラスタ等の分子クラスタを付着させるようにしてもよい。また、基板または基板表面付近の空間に、光、放射線、マイクロ波或いは超音波を連続または間欠的に照射するようにしてもよく、更に、内部に加熱装置や冷却装

置を内蔵したサセプタの上に基板を載置して保持することで、基板を加熱または冷却するようになり、サセプタを介して、基板を回転、傾斜または振動させるようにしてもよい。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、基板表面に設けた配線形成用の微細凹部の内部に、純度の高い配線金属を確実に埋込んで欠陥の無い健全な配線構造を得るのに使用して最適な複合クラスタ及びその製造方法、並びにその製造装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の複合クラスタ製造装置の概要を示す図である。

【図2】図1に示す複合クラスタ製造装置で作製した複合クラスタを用いて埋込み配線を形成するようにした例を模式的に示す図である。

【図3】複合クラスタを構成する金属クラスタを基板表面に設けた微細凹部に埋込む状態を模式的に示す図である。

【図4】本発明の他の実施の形態の複合クラスタ製造装置及び該装置によって製造された複合クラスタを用いて目込み配線を形成するようにした例を模式的に示す図である。

【符号の説明】

- 10 真空容器
- 12 複合クラスタ発生容器
- 14 坩堝
- 16 ガス供給源
- 20, 74 超音速ノズル（複合クラスタ作製部）
- 22, 76 金属クラスタ発生室（金属クラスタ作製部）
- 24 銅（金属）
- 26 金属蒸気
- 28 金属クラスタ
- 30 アルゴンガス分子（希ガス分子）
- 32 複合クラスタ
- 40, 78 真空チャンバ
- 50 微細凹部
- 52 基板
- 60 希ガス高压容器
- 62 金属蒸気発生装置
- 64 複合クラスタ発生容器
- 70 冷却装置

Fターム(参考) 4K029 AA06 BA03 BA04 BA05 BA07
BA08 BA09 BA10 BA12 BA13
BA17 BA18 BC03 BD01 CA01
DB03
4M104 BB01 BB02 BB04 BB05 BB06
BB07 BB08 BB09 BB13 BB14
BB17 BB18 BB36 DD06 DD33
DD34 HH14